



使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 模式直接测定高纯稀土 (REE) 氧化物中的痕量稀土元素

应用简报

材料

作者

Naoki Sugiyama* 和 Glenn Woods †

安捷伦科技公司

* 日本东京

† 英国曼彻斯特



引言

稀土元素 (REE) 广泛应用于高科技领域。镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm) 和镝 (Dy) 用于大功率永磁体。镱 (Yb)、铒 (Er) 和铥 (Ho) 用于激光器。镧 (La)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、铕 (Eu) 和 Yb 则是发光及荧光材料的成分，常用于荧光灯、雷达屏幕以及等离子体显示器。稀土还用于汽车尾气吸收催化剂和高科技玻璃。由此显而易见，稀土在高科技行业所用的许多材料中都起着非常重要的作用。然而，高纯稀土材料中存在的其他痕量稀土杂质往往会对最终产品的功能产生影响，因此，稀土氧化物原材料中的杂质必须加以严格控制。



Agilent Technologies

在各种用于测定痕量稀土的原子光谱技术中，ICP-MS 的应用最为广泛，因为其稀土谱图较为简单——尤其是与发射光谱技术相比时。不过，在低质量数稀土基质中测定痕量较高质量数的稀土杂质仍然面临着非常大的挑战性。这是因为在所有元素中，稀土氧化物的键能在金属氧化物 (M-O) 中是最高的，在 ICP-MS 质谱中，低质量数稀土的氧化物离子会干扰中等质量及高质量数的稀土杂质的测定。以高纯 Sm_2O_3 中的痕量稀土杂质分析为例， $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ 和 Dy 的首选同位素 ($^{163}\text{Dy}^+$) 重叠，而 $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ 则和 Ho 的唯一同位素 ($^{165}\text{Ho}^+$) 重叠。痕量稀土分析物与稀土基质的分离可以通过利用螯合树脂以在线或离线方式去除基质来实现，但是这种技术非常费时而且需要根据被分离的基质元素定制分析方法。因此亟需一种能对多种高纯稀土基质中的痕量稀土杂质进行直接分析的方法。

本研究中，我们采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪（通常缩写为 ICP-MS/MS）测定高纯稀土材料中的痕量稀土杂质。与常规的四极杆 ICP-MS（或 ICP-QMS）相比，8800 的特点是增加了一个主四极杆质量过滤器 (Q1)，它位于八极杆反应池系统 (ORS³) 以及四极杆质量过滤器（现在称为 Q2）的前面。在这种串联质谱 (MS/MS) 结构中，Q1 作为 1 amu 质量过滤器，只允许目标分析物质量数的离子进入池内，而排除掉所有其他质量数的离子。由于 Q1 消除了等离子体和基质离子，从而保证了 ORS³ 中的反应过程得以精确控制，并因此对即使非常复杂的高基质样品也能进行准确测定。

实验部分

仪器

将 Agilent 8800 ICP-MS/MS 用于所有测定。仪器为标配，包括 Ni 接口锥、标准离子透镜和样品引入系统（由 MicroMist 玻璃同心雾化器、帕尔帖冷却石英双通道 Scott 型雾化室和 2.5 mm 入口内径的石英炬管组成）。

池气体模式研究

8800 的 MS/MS 运行可以采用两种反应模式：直接（原位质量）模式，或间接（质量转移）模式。当干扰物通过与所选池气体反应而被去除，但分析物不发生反应时，使用原位质量模式，分析物以其原始质量进行直接测量。当分析物本身会与所选池气体发生反应，并作为反应产物离子以新的质量进行测量时（“避开”原始质量干扰），使用质量转移模式。这两种模式都可用于某些稀土杂质的分析，并且在同一个预定义方法中任选这两种模式或同时选择这两种模式对不同待测元素进行顺序测量。8800 的主要优势在于 MS/MS 产生的产物离子质谱图远比传统 ICP-QMS 产生的要简单，因为 MS/MS 模式确保了任何可能对原始分析物质量数或新的分析物产物离子质量数产生重叠的共存分析物或基质离子均被 Q1 排除。这就意味着质量转移模式更加准确、应用更为广泛，当遇到新的样品类型时几乎不用再进行方法开发即可通过现有方法进行分析。

我们评价了 8800 利用氧气作为池气体 (O_2) 的质量转移模式和利用氨气作为池气体 (NH_3 与 He 的 1:9 混合气) 的原位质量模式在测定单一稀土氧化物中的稀土杂质时的性能。对于所有池模式，8800 都采用内置的“通用”预设等离子体条件运行，使得 $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 0.8\%$ （在无气体模式中）。反应池相关调谐参数列于表 1。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS ORS³ 碰撞/反应池相关调谐参数

池模式	无气体	O ₂	NH ₃
扫描模式	MS/MS	MS/MS	MS/MS
八极杆偏置电压 (V)	-8	-5	-18
八极杆射频电压 (V)	180	180	180
KED (V)	5	-8	-8
池气体	N/A	O ₂	NH ₃ /He
池气体流速 (mL/min)	N/A	0.35	9.0
池入口电压 (V)	-80	-90	-110
池出口电压 (V)	-80	-90	-110
偏转电压 (V)	20	10	-3
板偏置电压 (V)	-80	-90	-110

采用 O₂ 的质量转移模式

我们研究了每种稀土元素与氧气反应池气体的反应效率，结果连同反应焓计算值示于图 1 中。从图中可以看出，除了 Eu 和 Yb 外，所有稀土元素都可以有效形成氧化物离子（使用 O₂ 作为池气体，M⁺ 形成 MO⁺ 的转化率接近 100%）。对于 Eu 和 Yb，M⁺ 到 MO⁺ 的反应属于吸热反应，因此，这些元素通过反应形成氧化物离子的效率低得多（10–20%）。即使如此，Eu 和 Yb 仍可作为 MO⁺ 检出，检测限 (DL) < 1 ppt。假定待测稀土元素与氧气反应的反应效率比基质稀土元素形成的氧化物干扰离子的反应效率高，则可利用这种反应模式来避开基质稀土元素形成的氧化物离子对待测稀土杂质的干扰。

采用 NH₃ 的原位质量模式

由于 NH₃ 是一种高反应性气体，预计它可能会与待测稀土离子以及任何相应的基质稀土形成的氧化物离子发生反应，但是反应速率不同的可能性极高。如果基质稀土氧化物离子与 NH₃ 的反应效率高于待测稀土离子，则应当能够消除基质稀土氧化物重叠，从而允许在待测稀土元素的原始质量数进行测定。

在初步试验中，我们发现稀土元素可以归为两组：第一组是不能与 NH₃ 有效反应的稀土，它们包括 Eu、Ho、Tm 和 Yb。这些稀土元素可以在 NH₃ 池气体模式中以原始质量数测量，灵敏度极高。

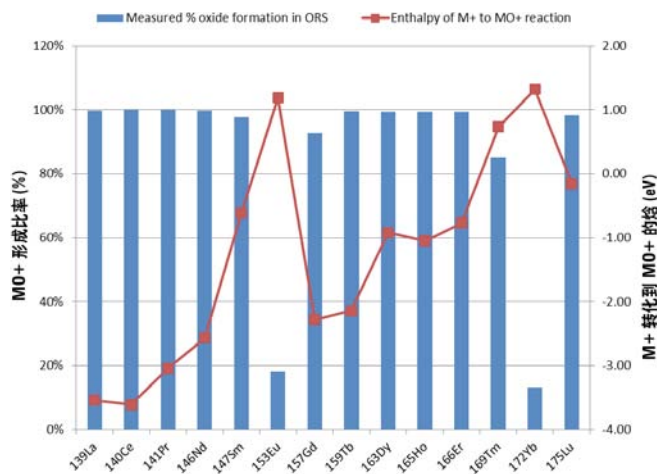


图 1. 测得的稀土氧化物形成比率以及氧化物形成反应的焓。MO⁺ 形成比率的计算方式为 MO⁺/(M⁺ + MO⁺)，其中 M 为各分析物的质量数

第二组是在表 1 所列的试验条件下能与 NH₃ 有效反应的稀土元素，它们包括 La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu。对于这些分析物，在 NH₃ 模式中灵敏度降低，这意味着采用原位质量模式将很难达到优于 1ppt 的检测限，即使稀土氧化物干扰（存在时）被有效排除。三种池模式（无气体、O₂ 和 NH₃）中每种元素的灵敏度汇总于图 2。

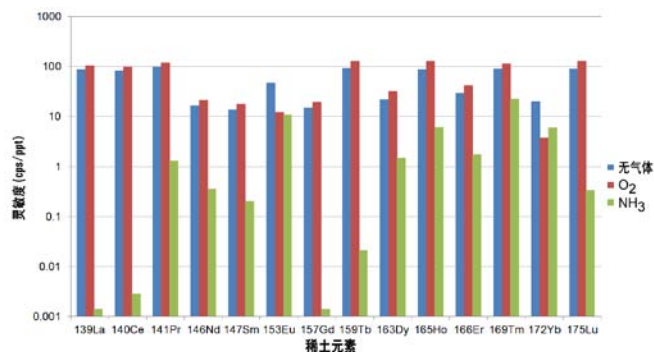


图 2. 以下三种池模式中每种 REE 的首选同位素的灵敏度：无气体模式、O₂ 质量转移模式和 NH₃ 原位质量模式。在 O₂ 质量转移模式中，分析物离子以其氧化物产物离子的形式测量，即原始质量数 + 16（Q1 设为原始质量数，Q2 设为原始质量数 + 16）

如上所述，La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu 能与 NH₃ 有效反应，从而导致在这种池气体模式中这些分析物离子的灵敏度降低。不过，如果这些元素的氧化物离子也能与 NH₃ 有效反应，则可以利用该模式来减少因为这些元素的氧化物离子对较高质量数稀土元素造成的干扰。我们通

过改变 NH_3/He 池气体流速研究了 $^{156}\text{GdO}^+$ 的信号响应。同时，也监测了 $^{172}\text{Yb}^+$ 的响应，因为该同位素与 $^{156}\text{GdO}^+$ 重叠。图 3 显示了 1 ppm Gd 溶液中 Yb 的背景等效浓度 (BEC) 计算值，结果表明，在 9.0 mL/min 的最佳池气体流速下，Gd 基质中 Yb 的 BEC 改善了三个数量级以上。

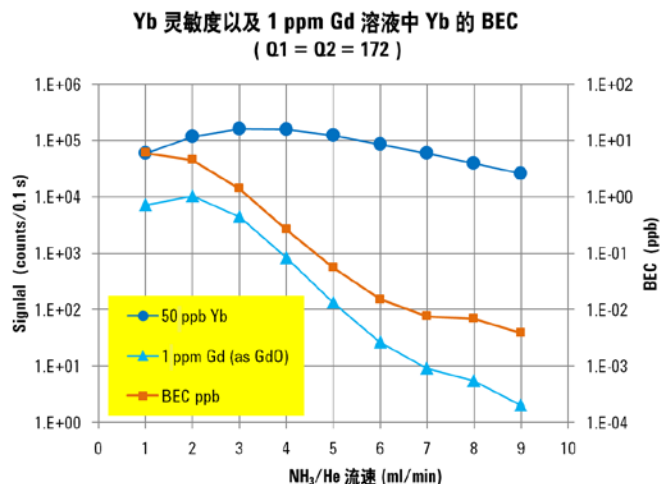


图 3. GdO 和 Yb 在 m/z 172 的灵敏度，以及 Yb BEC 与 NH_3/He 流速的关系

结果

高纯稀土氧化物材料

将两种高纯稀土氧化物材料 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 缓缓溶于半导体级 HNO_3 中，然后稀释到 1 ppm 的浓度（以稀土元素计）。采用上述三种池气体模式，测量了每种基质溶液中的所有其他稀土元素。通过测量各基质中每种痕量稀土元素的表现浓度，将基质元素氧化物对其他稀土杂质的干扰贡献进行了比较。La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu 未使用 NH_3 进行测量，因为在该模式下这些元素的响应太低，以至于不能进行可靠的测量。

图 4a 显示了 1 ppm Sm 溶液中各种稀土杂质的 BEC。在无气体模式中， ^{163}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 和 ^{172}Yb 的 BEC 很高，因为存在来自各种 Sm 同位素形成的 SmO^+ 、 SmOH^+ 和 SmOH_2^+ 多原子离子的干扰。 O_2 质量转移模式将这些元素的 BEC 改善了将近 2 个数量级，但是使用 NH_3 的原位质量模式将各种被干扰元素的 BEC 进一步降低到 1ppt 以下，从而说明 NH_3 原位质量模式有效消除了基于 Sm 的多原子干扰。

图 4b 显示了 1 ppm Gd 溶液中各种稀土杂质的 BEC。 ^{159}Tb 、 ^{172}Yb 和 ^{175}Lu 的 BEC 因来自 Gd 多原子离子的干扰而增加。 $^{158}\text{GdH}^+$ 干扰 ^{159}Tb ， $^{156}\text{GdO}^+$ 干扰 $^{172}\text{Yb}^+$ ，而 $^{158}\text{GdOH}^+$ 则干扰 $^{175}\text{Lu}^+$ 。由于因灵敏度降低 Tb 和 Lu 不能在 NH_3 原位质量模式中测量，因此 O_2 质量转移模式是首选的方法。

在 8800 上运用 multi-tune 方法，以不同反应模式对不同的分析物进行测量时，其设置和运行简单易行。在采集方法中，分析期间的池气体和测量模式自动切换，从而采用最佳模式对各分析物进行快速自动的分析。通过 O_2 质量转移模式，Tb 和 Lu 的 BEC 降低到约 1 ppt。对于 Yb^+ ， O_2 质量转移方法效果不好，但是 NH_3 原位质量模式却显著改善了 Gd 基质中 Yb 的 BEC，达到低于 1 ppt，如图 4b 所示。

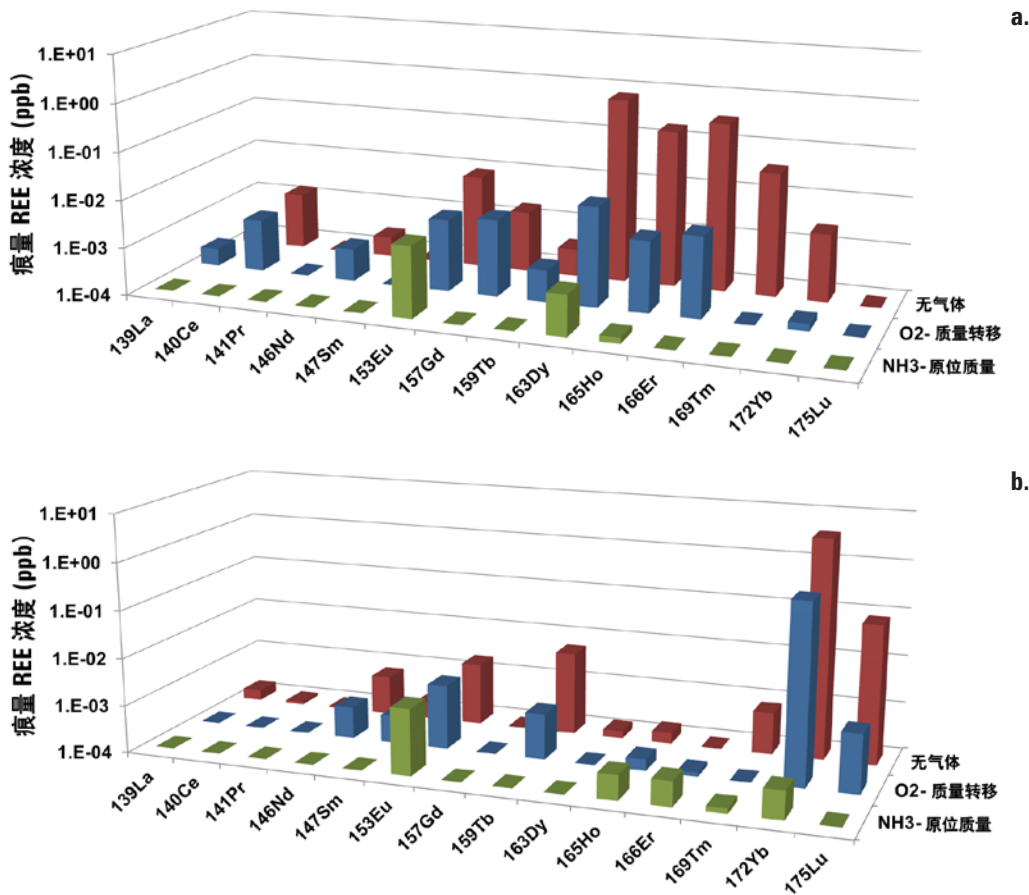


图 4. a) 在三种模式下 1 ppm Sm 中测得的 REE 杂质浓度。b) 在三种模式下 1 ppm Gd 中测得的 REE 杂质浓度。
注：La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu 未在 NH₃ 原位质量模式下测量

结论

Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在包括 O₂ 质量转移模式和 NH₃ 原位质量模式的同一采集方法中成功测定了高纯稀土材料中的所有稀土杂质。反应池气体模式有效消除了基于稀土基质的氢化物、氧化物和氢氧化物多原子离子干扰。

在 1 ppm Sm 基质中，SmO⁺、SmOH⁺ 和 SmOH₂⁺ 对 Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的重叠通过使用 O₂ 质量转移模式降低了大约 2 个数量级。该方法可以达到低于 0.1 ppt 的检测限。不过，O₂ 质量转移模式对于消除 GdO⁺ 对 Yb⁺ 的干扰不是那么有效。

使用 NH₃ 的原位质量模式能更有效地消除 Sm 和 Gd 基质中基于基质的多原子离子干扰，使痕量稀土的 BEC 得到进一

步的改善。NH₃ 原位质量模式还能有效减少 GdO⁺ 对 Yb⁺ 的干扰，将 1 ppm Gd 基质中 Yb 的 BEC 降低到大约 1ppt。不过，某些稀土元素，比如 La、Ce、Sm、Gd、Tb 和 Lu 能与 NH₃ 有效反应，以至于该种池气体模式不能用于这些分析物的原位质量模式。

通过将上述两种反应模式相结合，可以对 1ppm 的干扰基质材料（Sm 或 Gd）溶液中不到 1 ppt 浓度的所有痕量稀土杂质进行测定。这种池气体模式的组合提供了一种优化的常规方法，可用于痕量稀土杂质的准确测定，不仅对高纯稀土材料，而且对天然样品例如岩石消解液也同样适用，因为在自然界中，低质量数稀土元素的浓度几乎总是高于高质量数的稀土元素。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年8月14日出版

出版号：5991-0892CHCN



Agilent Technologies